

# 特集 摩擦中のバイオディーゼルの構造変化その場観察\*

## In-situ Observation of the Structural Changes of Biodiesel Fuel during Friction Motion

佐々木啓次  
Keiji SASAKI

栗山裕樹  
Hiroki KURIYAMA

分根聖司  
Satoshi BUNNE

稲吉成彦  
Naruhiko INAYOSHI

山田幸一  
Koichi YAMADA

The chemical reaction of FAME (Fatty Acid Methyl Ester) during friction motion has been investigated by using our newly developed in-situ observation system of the two-dimensional fast imaging FTIR-ATR spectrometer combined with the temperature-controlled friction equipment. The time-dependent chemical reaction of fuel molecules on the friction surface was obtained for the first time. By using thus-collected data, the process of deposit formation was clarified and confirmed the effectiveness of DLC (Diamond Like Carbon) to protect the deposit formation.

**Key words** : In-situ Observation, Chemical Reaction, Biodiesel Fuel, FAME, Deposit

### 1. はじめに

地球温暖化、石油資源の減少に伴い、ディーゼルコモンレールシステムでは、燃費向上や排出ガス低減を目指した燃料の高圧化が進んでいる。一方、在来型軽油の代替として、バイオディーゼル燃料が90年代以降実用化され、今後も使用量が増加することが予想されている。バイオディーゼル燃料は生物由来の油や廃食用油などから製造され、その主成分は脂肪酸メチルエステル (FAME: Fatty Acid Methyl Ester) である。FAMEは在来型軽油と比較すると、分子内に二重結合を持つため、熱や酸素などによる劣化を受けやすく、安定性に劣る。そのため、主にインジェクタの摺動部付近で劣化生成物であるデポジットが生じ、それらが製品の駆動性の悪化や噴霧不良などの不具合を起こしやすい。特に今後も高圧化の進むコモンレールシステムでは、バイオディーゼルでのデポジットを抑制することは製品競争力に直結する重要な課題であり、デポジットの要因物質、生成メカニズムを明らかにし、抜本的な対策を講じることが求められた。

そこで本報告では、摺動部で発生するバイオディーゼル起因のデポジットの生成過程を分子レベルで明らかにするため、新たに開発した摩擦界面その場観察装

置を適用し、これにより解明したデポジットの生成メカニズムと、その対策について詳述する。

### 2. 開発した摩擦界面その場観察装置

摩擦現象を理解するため、従来から多くの分析装置を用いた解析が行われているが<sup>1)</sup>、これらの多くは、摩擦試験もしくは実機の作動試験を行ったあとで摩擦面を一旦引き離し、洗浄、前処理を行った後に分析する“その後 (ex-situ)”分析である。しかし、この方法では移動、前処理によって摩擦面の状態が緩和したり変化してしまっているため、本当に摩擦中に起きていることは“推定”することしかできない。摩擦中には、発熱、圧力上昇、摩耗による表面形状の変化など、様々な変化が動的に起こっており、真の摩擦現象の解析には、摩擦中の状態を直接観察する“その場 (in-situ)”分析を行う必要がある。しかしながら、摩擦面のその場観察を行った研究例は少なく、分光法を用いた方法などが一部行われているが<sup>2) 3)</sup>、時間分解能や感度が不十分で、ほとんど有効な情報が得られていないのが現状である。そこで著者らは、摩擦面近傍の潤滑剤や燃料分子の物理/化学変化をその場観察するため、摩擦機構と観察装置を一体化した新たな摩擦界面その場

\*2014年7月31日 原稿受領

観察装置を構築した。

構築した装置では、分子レベルの吸着や化学反応を定量できるよう、赤外分光法的一种である全反射赤外分光法 (FTIR-ATR) を採用した。この方法は、高屈折率な赤外透過プリズムの背面から赤外光を導入し、プリズムとサンプルの界面で全反射させ、プリズムからサンプル側にわずかに浸み込んだ光 (エバネッセント波) を解析することで、プリズム最表層から1 $\mu$ m程度の領域の赤外スペクトルを得られる測定手法である。

Fig. 1に構築した摩擦界面その場観察装置の外観と、Fig. 2に摩擦機構部周辺 (Fig. 1(b)に相当する部分) の概念図を示す。摩擦機構部では、潤滑油や燃料などが満たされた環境下で、試験片である球または円柱を往復動させ、赤外透過プリズムである半球形状のゲルマニウムと摩擦させる。そしてゲルマニウムの背面から、全反射条件を満足するように赤外光を入射させ、ゲルマニウム/試験球間に存在する潤滑油、燃料などの分子が摩擦によって変化する挙動を赤外スペクトルとして測定できるシステムである。この摩擦機構部は、赤外顕微鏡のステージ部に搭載されているため、顕微ATRでの測定が可能である。また、摩擦機構部は小型の圧力チャンバになっており、10気圧までの耐圧設計になっているため、二酸化炭素や冷媒ガスなどの気体を封入した上でその場観察することも可能である。摩擦機構部のスペックをTable 1に示す。

Table 1 Specification of friction chamber

Sliding Speed (mm/s)	0.01 to 2.0
Stroke (mm)	$\pm 5$
Vertical Load (N)	Up to 50
Pressure (MPa)	Up to 1.0
Temperature (°C)	-20 to 100
Humidity (%)	0 to 100



Fig. 1 Photographs of FTIR-ATR in-situ observation system

このシステムでは、ラピッドスキャンモードとイメージングモードという特性の違う2種類の測定が可能である。ラピッドスキャンモードは1つの赤外スペクトルを取得する時間が非常に短く、0.134秒ごとに測定

ができる。そのため、摩擦中の試験片の動きと同期させて、潤滑剤分子の挙動を連続的に測定することができ、吸着や凝集、配向などの速い構造変化を追跡することが可能である。ラピッドスキャンモードで測定したデータの一部をFig. 3に示す。潤滑油としてオレイン酸を満たした中で試験球を往復駆動させたときの赤外スペクトルを0.134秒ごとに測定しており、表示しているスペクトルはC-H結合の伸縮振動領域で、そのピーク強度で油膜量を把握することができる。それぞれの時間での測定位置と試験球の位置関係を概念的に示してあるが、試験球が観察している視野 (ゲルマニウム半球の中心) に来た瞬間に油膜量が減っており、試験球が遠ざかるとともに、また油膜量が回復していることがわかる。Fig. 3の下のグラフは、この油膜量の時間推移と、試験球の位置座標を示しており、試験球が観察視野に来るタイミング (図の2, 4) に油膜量が減少している様子が見て取れる。以上のようにラピッドスキャンモードでは、摩擦中の潤滑剤のスペクトルを連続的に測定することができ、まさにその場での変化を追跡することができる。

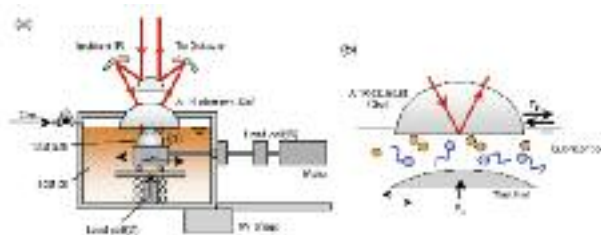


Fig. 2 Schematic diagram of in situ observation system

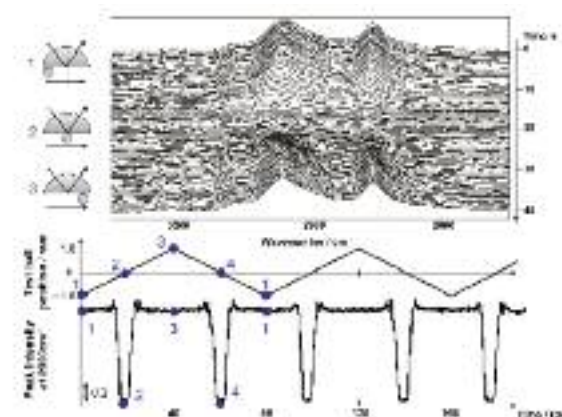


Fig. 3 The infrared spectra of oleic acid during friction motion measured by rapid scan mode

もう1つの測定モードはイメージングモードで、これは赤外検出素子を縦横に32個ずつ合計1034個の並べたFPA (Focal Plane Array) と呼ばれる検出器を用いて35 x 35 $\mu$ m<sup>2</sup>の領域の光を一括で検出し、1つのイ

イメージング画像として赤外スペクトルを測定することが可能である。このモードでは時間分解能は約5秒と、ラピッドスキャンモードよりは劣るが、空間分解能は $1.1 \times 1.1 \mu\text{m}^2$ と非常に高い。そのため、摩擦面における反応物の空間分布を高精度にその場観察することができる。Fig. 4にイメージングモードでの測定例を示す。観察視野と試験球の位置関係をFig. 4の左部で示しているが、試験球の接触領域の右上部分をイメージングで測定している。摩擦方向は図の左右方向になるため、イメージング結果の下半分の領域が摩擦部で、上半分が非摩擦部になるように測定している。潤滑剤としてはTCP (Tricresyl Phosphate) と呼ばれる耐摩擦耗添加剤を使用しており、摩擦とともに分子中のP-O-Cの切断が起きており、切断量が多い部分を赤で、少ない部分を青で示している。この結果、イメージの下半分の摩擦をさせた部分は時間とともに切断量が顕著に多くなっている。また、イメージの最下端部分がまず赤く変化し、徐々にその領域が広がっていることから、このP-O-Cは高面圧の摩擦部から乖離しやすいことがわかる。このようにイメージングモードでは摩擦中の変化の空間分布をその場で把握することができる。Table 2に本システムでの測定モードごとのスペックをまとめた。

Table 2 The specification of in-situ observation system

Type	Varian 3100FTIR + 600UMA	
Rapid scan mode	Detection Circuit	MCT
	Spectral Range ( $\text{cm}^{-1}$ )	5000 to 900
	Measurement Area ( $\mu\text{m}^2$ )	35 x 35
	Effective Pixel Size ( $\mu\text{m}^2$ )	35 x 35
	Time resolution (sec)	0.154
Imaging mode	Detection Circuit	32 x 32 MCT FPA
	Spectral Range ( $\text{cm}^{-1}$ )	5000 to 900
	Measurement Area ( $\mu\text{m}^2$ )	35 x 35
	Effective Pixel Size ( $\mu\text{m}^2$ )	1.1 x 1.1
	Time resolution (sec)	5.0

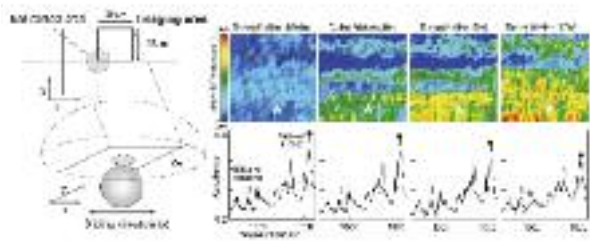


Fig. 4 The infrared spectra of TCP during friction motion measured by Imaging mode

### 3. 実験

バイオディーゼルでの摺動によるデポジット生成メカニズムを明らかにするため、開発した摩擦界面その場観察装置を用いて、摩擦中の化学反応を追跡した。Table 3に試験条件を示す。実際のインジェクタと同様に、潤滑状態が境界潤滑になるように条件を設定した。また、表面状態をインジェクタと一致させるため、赤外透過材料であるゲルマニウムの表面に鉄を高周波スパッタリング法で成膜した。鉄の薄膜は実測値で20nm程度の厚みである。供試燃料には、バイオディーゼルの主成分として一般的なオレイン酸メチルの試薬 (和光純薬工業) を使用した。相手材である下部試験片にはS45Cの円柱試料を使用しており、鉄と鉄の界面には含まれたオレイン酸メチルの摩擦中の構造変化を追跡する。今回は摩擦によるFAMEの変化をより顕著に解析するため、軽油などには混合せず、オレイン酸メチル100%で実験を行った。

Table 3 The condition of friction test

Sliding Speed (mm/s)	0.05
Stroke (mm)	$\pm 0.75$
Vertical Load (N)	30
Pressure (MPa)	0.1
Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	80

### 4. 結果、考察

一定荷重で2時間摩擦させたときのオレイン酸メチルのスペクトルと初期のスペクトルとを比較したものをFig. 5に示す。摩擦係数は、概ね0.2以下で安定していた。摩擦中のスペクトルは0.1秒ごとに連続して測定しているが、図では2時間経過後の代表的なスペクトルを示している。摩擦前の初期のスペクトルでは、メチルエステルに特徴的な $1740\text{cm}^{-1}$ のC=O伸縮振動や、炭化水素鎖に起因するC-Hの伸縮振動 ( $2920, 2850\text{cm}^{-1}$  など) とともに、C=C二重結合に起因する伸縮振動 ( $3005\text{cm}^{-1}$ ) による吸収が見られる。一方、2時間経過後のスペクトルでは、 $3005\text{cm}^{-1}$ 付近のC=C二重結合ピークが減少し、同時に $1340\text{cm}^{-1}$ 付近の分岐構造を持った炭化水素鎖のピークの増加が見られた。また、 $1700\text{cm}^{-1}$ 付近のCOOH由来のC=O伸縮振動が増加し、同時にアルコールの増加が見られた。さらに $1580\text{cm}^{-1}$ 付近ではブロードなピークの増加が見られ、 $1400\text{cm}^{-1}$



付近も同時に増加していることからカルボン酸塩の生成が示唆される。

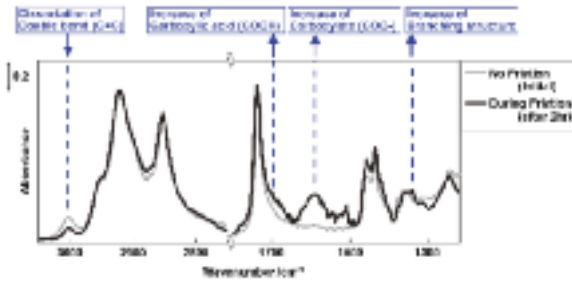
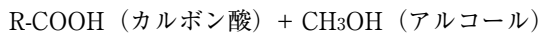


Fig. 5 Spectral change of FAME by friction motion

以上の摩擦中の化学変化をより詳細に理解するため、それぞれのピーク強度を経時変化として整理した結果をFig. 6に示す。摩擦時間の経過とともにFig. 6(a)に示したカルボン酸が増加し、同時にFig. 6(b)で示したアルコールの量がほぼ同じ曲線を描きながら増加する。そのため、カルボン酸の生成とアルコールの生成は同じメカニズムで起きていることがわかり、以下の化学式に示す加水分解が起きていると考えられる。



次にFig. 6(c)に示したようにカルボン酸塩のピーク強度が摩擦とともに上昇しており、これは系内に塩を生成するものとして鉄しか含まないため、カルボン酸鉄が生成していると推定される。また、Fig. 6(d)に示したように摩擦の後期には分岐構造を持った炭化水素のピークが上昇しており、C=C二重結合の乖離も見られたことから (Fig. 5), FAMEの分子同士が乖離した部分から重合していると考えられる。さらにこれらの経時変化を比較すると、摩擦初期の10分ぐらいまでの間では加水分解によるカルボン酸、アルコールの生成が盛んで、その後10分から40分ぐらいまでの間はカルボン酸塩の生成が起きており、その後飽和している。そして摩擦後期においては、二重結合の乖離による重合が起きていることがわかる。デポジットとは液体のFAMEに比べ分子量が大きく粘度も高い重合物を主成分としていることが明らかになっており、この摩擦後期に起きる分子鎖同士の重合が分子量を増加させ、デポジットとしての堆積を引き起こしていると考えられる。

これらの観察した過程を検証するため、インジェクタバルブの摺動部付近に付着しているデポジットの断面TEM分析を行った結果をFig. 7に示す。断面の画像と線分析による成分比を示した。右側の拡大画像から

わかるように、もっともバルブに近い部分 (図の13付近) は鉄と酸素の濃度が高く、鉄酸化物が存在している。そしてデポジットの断面は成分的に2層に分かれていることがわかる。第1層 (図中の6-12付近) はカーボンと酸素の成分比が高く、第2層 (図中の1-5付近) は酸素量が低く、炭素の比率が非常に高い。その場観察の結果では、加水分解で生成したカルボン酸が鉄表面と反応し、カルボン酸鉄を生成する。これが第1層に対応し、この層はカルボン酸塩主体のため酸素含有量が多くなる。次に、摩擦の後期には、二重結合の乖離による重合が顕著になり、これが第2層として堆積。この層は主鎖同士の重合物なので、酸素量は少なく、炭素の比率が高くなる。以上のようにその場観察で明らかになった過程とその後分析であるTEM分析で解析した結果が一致する。明らかにしたデポジット生成過程をFig. 8に図示した。

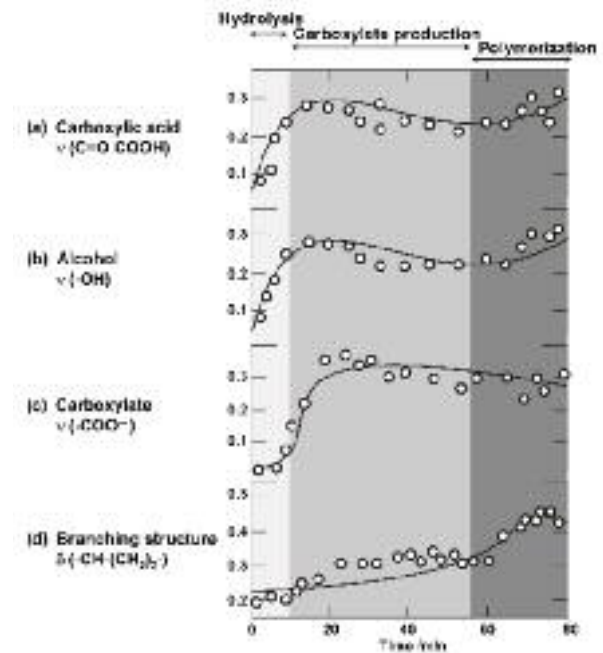


Fig. 6 The time-dependence of spectral intensity for each chemical structure

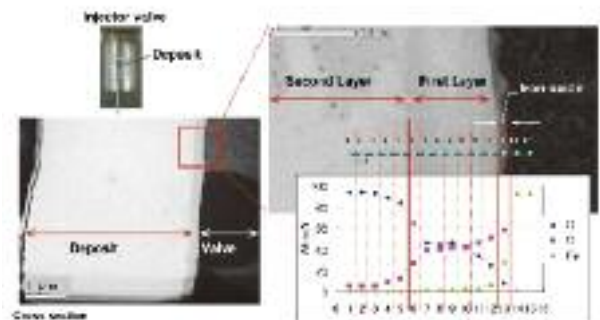


Fig. 7 TEM image of Biodiesel deposit

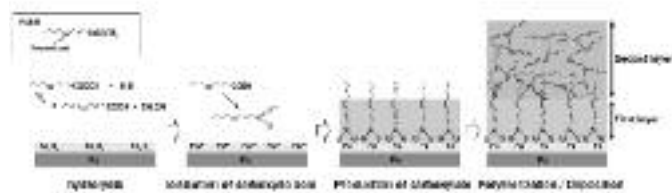


Fig. 8 Schematic diagram of mechanism of Biodiesel deposit

### 5. 対策効果の確認

明らかにしたデポジット堆積の過程 (Fig. 8) から判断すると、上流段階で原因物質を作らせないために加水分解とカルボン酸のイオン化を抑制するのが最も有効であると推定される。しかし、加水分解とイオン化は高温環境や水が存在する環境では必ず起こり、製品の使われ方を考慮した場合、根本的に解消することはできない。そこでデポジット堆積には、まずカルボン酸鉄の層が生成し、その上に分子量の高い重合物が堆積してしまう過程に着目し、この下地としてのカルボン酸鉄を作らせない対策をとることとした。生成されたカルボニルイオンは、鉄表面の酸化鉄や摩擦によって生じた新生面から溶出した鉄イオンと結合し、カルボン酸鉄を作る。そのため、この鉄イオンの生成を抑える目的で、インジェクタの摺動部に化学的に不活性なDLC (Diamond Like Carbon) 膜を成膜し、系内の鉄イオンの量を減少させた。Fig. 9に効果を確認した結果を示す。FAMEをその場観察装置で摩擦させ、生成したカルボン酸塩量を二次元イメージで表しており、摩擦材料にはDLCと鉄を用いた場合について示している。この結果、鉄を用いた場合には4時間、6時間と経過するに従い赤い領域が増え続けており、カルボン酸塩の生成が摺動部全域において起きていることがわかる。一方、DLCを用いた場合は6時間経過後もカルボン酸塩の生成が見られず、デポジットに対する対策効果を確認できた。

最後にベンチ試験でもインジェクタの噴射量推移を調べることで対策効果を確認した (Fig. 10)。その結果、DLCがないインジェクタAの噴射量変化は約400時間で発生し、一方DLCコーティングを施したインジェクタBは、1200時間以上噴射量を維持することができた。この結果から、摺動部にDLCコーティングを施すことによりデポジットを大幅に低減することが可能となり、デポジット対策として有効であることを明らかにした。

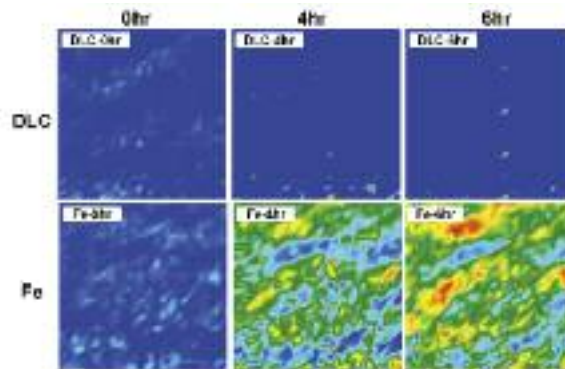


Fig. 9 The 2D image of production of carboxylate

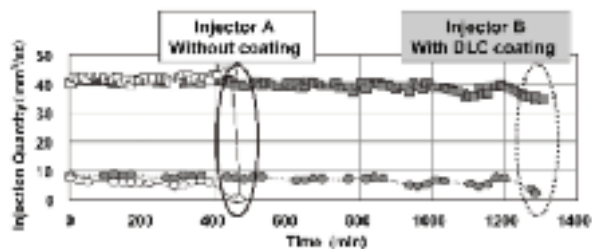


Fig. 10 The result of injection quantity with/without coating

### 6. おわりに

摩擦中の界面をFTIR-ATRで追跡する“摩擦界面その場観察装置”を新規に開発し、バイオディーゼル起因のデポジットの生成過程を解析した。その結果、バイオディーゼルの主成分であるFAMEは、加水分解、カルボン酸のイオン化、カルボン酸鉄の生成、重合物の生成の順でデポジットとして堆積するというメカニズムを直接観察することが可能になった。この観察結果を用いて、対策として表面を不活性にするDLC膜の適用を提案し、その有効性を確認。また、実機においても同様の対策効果があることを明らかにした。

#### <参考文献>

- 1) 例えば K. Varlot et al., Tribology Letters, Vol.6 (1999), pp.181.
- 2) T. W. Scharf, I. L. Singer, Tribology Letters, Vol.14 (2003), pp.3.
- 3) A. Rossi, M. Eglin, F. M. Piras, K. Matsumoto, N. D. Spencer, Wear, Vol.256 (2004), pp.578.

<著 者>



佐々木 啓次  
(ささき けいじ)  
材料技術部 博士(工学)  
トライボロジー関連の要素技術  
開発に従事



栗山 裕樹  
(くりやま ひろき)  
新事業推進室  
微細藻類の事業企画に従事



分根 聖司  
(ぶんね さとし)  
材料技術部  
トライボロジー関連の要素技術  
開発に従事



稲吉 成彦  
(いなよし なるひこ)  
材料技術部  
トライボロジー関連の要素技術  
開発に従事



山田 幸一  
(やまだ こういち)  
ディーゼル噴射技術部  
ディーゼル燃料関連の対応技術  
に従事